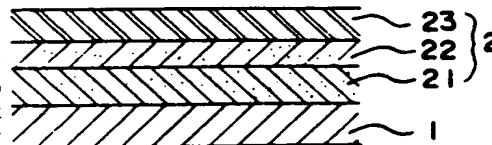


(54) DIAZO TYPE MULTICOLOR HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(11) 58-33493 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131273 (22) 21.8.1981
 (71) RICOH K.K. (72) YOSHIHIRO SUGURO(2)
 (51) Int. Cl.³ B41M5/18//G03C1/52

PURPOSE: To obtain a fixable diazo type multi-color heat sensitive recording material, by laminating a layer containing a coupler reacted with a diazo compound at a high temp., a layer containing the diazo compound and a layer containing a specific coupler on support.

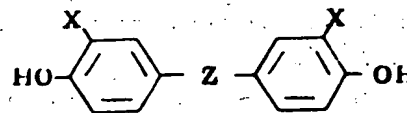
CONSTITUTION: A first layer 21 containing a coupler reacted with a diazo compound at a high temp., a second layer 22 containing the diazo compound and no coupler and a third layer 23 containing a coupler which is reacted with at least the diazo compound in the second layer and imparts an azo dye formed by this reaction having a color different from that of an azo dye formed from the coupler contained in the first layer are successively laminated on a support 1. In this constitution, if different couplers are used in the uppermost layer 23 and the lowermost layer 21, a mixed color of two kinds of azo dyes can be recorded as an image. In addition, if this heat sensitive recording material is exposed after heat printing and the residual diazo compound is fixed by photolysis, an image can not be formed even if reheating.

**(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL**

(11) 58-33494 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131195 (22) 21.8.1981
 (71) FUJI SHASHIN FILM K.K. (72) KEN IWAKURA(2)
 (51) Int. Cl.³ B41M5/18

PURPOSE: To obtain a heat sensitive recording material having sufficient color forming concn, hardly generating fog and excellent in color fastness after color formation, by containing an electron donor type colorless dye and a specific electron receptor type dye in the heat sensitive recording material.

CONSTITUTION: In a heat sensitive recording material, an electron donor type colorless dye and an electron receptor type dye shown by formula [wherein Xs are a halogen atom or H (at least one of Xs is at least one halogen atom); Z is 4~18C alkylene residue, an aralkylene group and a cycloalkylene group] are contained. As the electron donor type colorless dye, a triarylmethane compound, a diphenylmethane compound and a xanthene compound are used. As the electron receptor type compound, a compound of which Z in the formula is 6~8C alkylene group is especially pref. In addition, one having z with a carbon number of 3 or less is increased in water solubility and easily generates fog and therefore is not preferred. When the carbon number of Z is 19 or more, because the m.p. of almost all compounds is about room temp. or less, usefulness thereof is lowered.

**(54) DIAZO TYPE HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL**

(11) 58-33495 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131214 (22) 21.8.1981
 (71) RICOH K.K. (72) MASANAKA NAGAMOTO(4)
 (51) Int. Cl.³ B41M5/18//G03C1/58

PURPOSE: To provide a diazo type heat sensitive recording material excellent in heat response and long-term preservability obtained, by forming a specific heat sensitive color forming layer containing an addition reaction product of 1, 3, 5-triacryloyl-hexahydro-S-triazine and fluoroglucine as a coupler on a support.

CONSTITUTION: A heat sensitive color forming layer containing a diazo compound, a coupler and a thermoplastic substance as main components is formed on a support and, as the aforementioned coupler, an addition reaction product of 1, 3, 5-triacryloyl-hexahydro-S-triazine and fluoroglucine is used. The aforementioned heat sensitive layer means a total coating layer comprising one layer or a multi-layer formed in order to support heat sensitive color forming layer forming components such as the diazo compound, the coupler and the thermoplastic substance on the support. Therefore, the heat sensitive color forming layer forming components are simultaneously contained in one layer or in multi-layered coating layer having two layers or more by dividing the same properly.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58—33494

⑤ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
6906—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 感熱記録材料

① 特 願 昭56—131195

② 出 願 昭56(1981)8月21日

⑦ 発 明 者 岩倉謙

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑧ 発 明 者 石毛貞夫

⑦ 発 明 者 小林輝雄

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

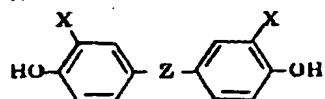
⑦ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料と下記一般式で表わされる
電子受容性化合物を含有することを特徴とする感
熱記録材料



上式中Xはハロゲン原子を、Zは炭素原子数4
から10までのアルキレン残基、アラルキレン残
基又はシクロアルキレン残基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感熱記録材料に関し、特に発色性を
向上させた感熱記録材料に関する。

感熱記録材料とは、熱エネルギーによる物質の
物理的、化学的変化を利用して画像記録を得るも
ので非常に多くのプロセスが研究されている。

熱による物質の物理的変化を利用したものとし
て、いわゆるワツクスタイプ感熱記録紙なるもの

が古くからあり、心電図などに利用されている。
また、熱による化学変化を利用したものは、種々
の発色機構によるものが提案されているが、とり
わけ2成分発色系感熱記録材料と呼ばれるものが
代表的である。

2成分発色系感熱記録材料は、2種類の熱反応
性化合物を微粒子に分散し、これにバインダー等
を混合して2種類の熱反応性化合物をバインダー
等により隔離されるようにして支持体上に塗布し、
その一方、あるいは両方が加熱による熔融、接触
して生じる発色反応を利用して記録を得るもので
ある。この2種類の熱反応性化合物は、一般的に
は電子供与性化合物と電子受容性化合物と呼ばれ
るもので、その組合わせには非常に多くの種類が
ある。

具体的には、電子供与性無色染料としては、ト
リアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系
化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物、
スピロピラン系化合物などが用いられている。こ
れらの一部を例示すれば、トリアリールメタン系

化合物として、3, 3'-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3'-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、等があり、ジフェニルメタン系化合物としては、4, 4'-ビス(4-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロゲンフェニル-ロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン(4-ニトロアニリノ)ラクトム、ローダミンB(4-クロロアニリノ)ラクトム、2-ジベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジベンジルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチル-ナフト- (3-メトキシ-ベンゾ)-スピロピラン、3-プロピル-スピロジベンゾピラン等がある。これらは単独もしくは混合して用いられる。

電子受容性化合物の具体例としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル、などがあり、特にフェノール化合物は、融点が希望する記録温度付近にあり、特に低融点化合物を用いる必要がないか、その量が少なくてすむため、好んで用いられ、例えば特公昭45-14039号、特公昭51-27830号等詳しく述べられている。具体的には、4-メトキシナフトール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキッド、α-ナフトール、β-ナフトール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、

クロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-6-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-6-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3, 4-ジクロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクタミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジヘキシルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ブチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジフェニルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジフェニルアミノフルオラン、2-フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン、等があり、ベンゾ系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、4-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物としては、3-メチル-スピロジナフトピラン、3-エチル-スピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スピロ

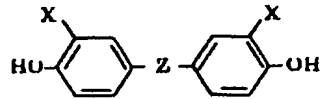
4, 4'-カセンダリーイソブチリデンジフェノールなどがあげられる。しかしながら、これらのフェノール化合物は、必ずしも満足できる感熱素材とはいえない。

即ち、(1)電子供与性無色染料と組合わせたときの発色濃度が十分でない。(2)カブリ(使用前の保存中での発色現象)を生じやすい。(3)発色後の発色体の堅牢性が十分でない。などのいずれかの欠点を有する。具体的な例をあげると、フェノール化合物として最も一般的に使用されている(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)は、上述した他の電子受容性化合物中では、最も高い発色濃度を与えるものであるが、カブリを発生しやすく、例えば電子供与性無色染料としてクリスタルバイオレットラクトンを用いた場合には、高温多湿下(45°C 80%RH)の保存でカブリを生じ発色体の退色も著しい。また融点が156°Cと高いため、100°C付近の発色濃度で十分な発色濃度を得るためには、何らかの融点降下剤を併用しなければならない。近來の感熱

記録シート、特にフアクシミリ記録用に用いられるものは、 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の記録温度での記録が要求されるため、融点が高すぎることは好ましくない。

従つて本発明の目的は、電子供与性無色染料と組合わせ使用したときの発色濃度が十分で、カブリを生じにくく、発色後の発色体の堅牢性が十分な感熱記録材料を提供することである。

本発明の目的は電子供与性無色染料と、下記一般式で表わされる電子受容性化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料により達成された。



上式中Xはハロゲン原子を、Zは炭素原子数4から18までのアルキレン残基、アラルキレン残基又はシクロアルキレン残基を表わす。

本発明に係るフェノール化合物の特徴として以下のことがあげられる。

(1) 電子供与性無色染料との組合わせにより、

フェニル)ブタン

2, 2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)ブタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)ヘキサシ

2, 2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)ヘブタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)オクタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)ドデカン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)-2-メチルペンタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)-2-エチルブタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)シクロヘキサシ

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)-1-フェニルメタン

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

高濃度の発色を与え、かつ発色前のカブリも非常に少ない。

(2) 発色後が安定であり、経時、温度、光等による退色が非常に少ない。

(3) 融点が $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ にあるものがほとんどで、感熱記録シートを構成したときに、融点降下剤等の添加の必要性がない。

(4) 昇華性がほとんどなく安定である。

(5) 合成が容易であり、高収率で高純度のものが得られる。また原材料も安価である。

特に一般式中のZの炭素数が6~8のアルキレン残基である化合物が好ましい。またZの炭素数が3以下のものは、水溶性が増し、カブリを生じめくなり好ましくなく、Zの炭素数が19以上であると融点が室温付近あるいはそれ以下の化合物がほとんどを占めるために有用性は極めて低下する。

次に本発明に係る電子受容性化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)-2-フェニルエタン

2, 2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシ

フェニル)-4-フェニルブタン

等。

次に本発明に係る電子受容性化合物の合成法について述べる。

これらはいずれも、過剰のハロフェノールと対応するアルデヒド又はケトンと反応させるか、あるいは対応するビス-(4-ヒドロキシフェニル)アルカン化合物を塩素、塩化スルフル等のハロゲン化剤によりハロゲン化することにより容易に得られる。

次に本発明に係る電子受容性化合物の合成例を示す。

合成例 1

1, 1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタンの合成

3-クロロフェノール31.0g、ジエチルセトアルデヒド10.0gと氷酢酸7.2gをフラスコ内に取り、 5°C 以下に冷却して攪拌下

減圧50mmを維持した。減圧終了後、室温で10時間攪拌した後、反応混合物を水にわけ、トルエンで抽出する。抽出されたトルエン溶液からトルエンを留去した後、過剰のクロロホルムを水蒸気蒸留にて除去し、トルエン抽出を行つた。トルエンを減圧下留去し、トルエン-ヘキサンの混合溶液中で再結晶し、1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン26.0gを得た。融点127°Cであつた。

合成例 2

1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの合成

1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン54g、塩化スルフル59.4g、テオグリコール酸20ml、四塩化炭素100mlとクロロホルム100mlをとり、50°Cで10時間攪拌した。反応終了後過剰の塩化スルフルおよび四塩化炭素、クロロホルムを減圧下に留去し、シリカゲルカラム精製し、1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ

ン50.0gを得た。融点133~136°Cであつた。

次に本発明に係る感熱記録材料の製造方法の具体例を記す。

感熱記録材料の最も一般的製造方法としては、先にあげたような電子供与性無色染料と、電子受容性化合物を各々別々に1~10重量部の水溶性高分子溶液中で、ボールミル、サンドミル等の手段により分散させ、混合した後、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の無機顔料を加えて塗液を作成する。これに必要に応じてパラフィンワックス、エマルジョン、ラテックス系バインダー、感度向上剤、金属石ケン、紫外線吸収剤などを添加することができるが、本発明のフェノール類を用いた場合感度向上剤を使用する必要はなく、さらにワックス類、金属石ケン、紫外線吸収剤なども著しく省略できる。その理由は、本発明のフェノール類を用いた場合には、一般的に用いられているビスフェノールAを用いた場合等と比し、発色体の色像が光に対して安定であり、また感度向上剤

が原因となつて生じるステッキング(記録ヘッドとの粘着現象)等も生じにくいからである。

塗液は最も一般的には原紙上に塗布される。

一般に塗布量は、面分率として2~10g/m²であり、下限は加熱発色時の温度により、上限は主に経済的制約により決定される。

以下実施例を示すが、本発明は、この実施例のみに限定されるものではない。

実施例

(1) 試料1~6の作成

表-1に示した電子供与性無色染料5gを5gポリビニルアルコール(ケン価度99%,重合度1000)水溶液50gとともにボールミルで一昼夜分散した。一方、同様に表-1に示した電子受容性化合物(フェノール類)20gを5gポリビニルアルコール水溶液200gとともにボールミルで一昼夜分散し、両分散液を混合した後カオリン(シヨウジアカオリン)20gを添加してよく分散させ、さらにパラフィンワックスエマルジョン50%分散液(中京油脂セロゾール系43%)

5gを加えて塗液とした。

塗液は50g/m²の坪量を有する原紙上に面分率塗布量として6g/m²となるように塗布し、60°Cで1分間乾燥の後、60kgW/cm²でスーパーキヤレンダーをかけ塗布紙を付た。

塗布紙は、圧力500g/cm²、加熱時間10秒の条件で加熱したスタンプにより加熱発色させ、発色温度が、ビジュアル温度で1.00となる温度を求め、記録温度とした。

発色した像は45°C RH80%中に1週間保存し、未発色部分のカブリ増及び発色部分の像の残存率((処理後の濃度/処理前の濃度)×100)を求めることにより感度性の評価を行つた。さらに32,000luxの光の下に10時間保存して耐光性の評価を行つた。その結果を表1表に示す。

(2) 比較試料1~3の作成

試料1~3の作成に使用した処方と全く同一の処方にて電子受容性化合物のみを表-1に示す本発明外の化合物に替えて同様の試験を行つた。結果

を同じく表-1に示した。

表1中のカブリ濃度は、0.13を超えると著しく商品価値を低下させる。また発色体の残存率も90%以上であることが好ましい。

この点からも、本発明の電子受容性化合物が極めてすぐれた感熱記録シートを与えることがわかる。

表 1

試料名	電子供与性無色染料	電子受容性化合物	カブリ濃度	記録温度	保 存 性		耐光性 残存率**
					カブリ濃度*	残存率*	
1 (本発明)	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	110°C	0.07	98%	100%
2 ()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	115°C	0.07	95%	100%
3 ()	2-テニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	105°C	0.08	100%	100%
4 ()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	111°C	0.08	98%	100%
5 ()	クリスタルバイオレットラクトン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	108°C	0.07	98%	100%
6 ()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	115°C	0.07	97%	100%
比較試料 1	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.09	122°C	0.11	45%	94%
" 2	2-テニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	"	0.13	118°C	0.20	60%	95%
" 3	クリスタルバイオレットラクトン	"	0.13	132°C	0.18	66%	81%

* 5°C, RH50%で1週間保存後の値

** 2,000luxの光で10時間

手続補正書

昭和57年 1月27日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年 特願 第031198号
2. 発明の名称 感熱記録材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 貢

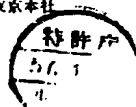


連絡先 〒100 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

1630

特開58- 33494



る。

1) / 4 ~ / 7 頁の「第 / 表」の記載を別紙2の通り補正する。

特開58- 33494 (6)

4 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙1の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 7 頁 / 3 行目の「ハロゲン原子」の後に「または水素原子を1ただし、2個のXの中少くとも1個はハロゲン原子である。1、」を挿入する。

2) / 2 頁 / 3 行目の「あつた。」の後に「また、上記の半分の量の塩化スルフルムを使用して同様に行えば、モノクロム化合物が得られる。」を挿入する。

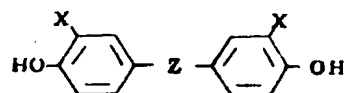
3) / 4 頁 / 7 行目の「3」を「4」と補正する。

4) / 4 頁 / 8 行目の「3」を「6」と補正する。

別紙1

特許請求の範囲

電子供与性無色染料と下記一般式で表わされる電子受容性化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料



上式中Xはハロゲン原子または水素原子を1ただし、2個のXの中少くとも1個はハロゲン原子である。1、Zは炭素原子数4から18までのアルキレン残基、アラルキレン残基又はシクロアルキレン残基を表わす。

別紙 2

第 1 表

試料名	電子供与性無色染料	電子受容性化合物	カブリ濃度	記録温度	保 存 性		耐 光 性
					カブリ濃度*	残存率*	残存率**
1(本発明)	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	110°C	0.07	98%	100%
2()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	115°C	0.07	95%	100%
3()	2-アエリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	105°C	0.08	100%	100%
4()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	111°C	0.08	98%	100%
5()	クリスタルバイオレットラクトン	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3-エチルブタン	0.07	108°C	0.07	98%	100%
6()	"	1,1-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	115°C	0.07	97%	100%
比較例1	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.09	135°C	0.11	85%	94%
" 2	2-アエリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	"	0.13	118°C	0.20	60%	95%
" 3	クリスタルバイオレットラクトン	"	0.18	135°C	0.18	66%	81%
" 4	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2,2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.28	110°C	0.43	90%	95%

* 55°C, RH80%で1週間保存後の値

** 32,000LUXの光で10時間